

Anticorrosion material - contains mineral oil, polyethylene and contact and/or volatile type corrosion inhibitor

Patent Assignee: ANALYT EQUIP RES; AS BELO MECH METAL; GOLDADE V A

Inventors: LVOV A A; NEVERO A S; PARAKLOV V P; PINCHUK L S; USS V S; ZOTOVITS Y M

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 8607077	A	19861204	WO 85SU40	A	19850523	198650	B
SE 8700096	A	19870113				198715	
NL 8520247	A	19870401	NL 8520247	A	19850523	198718	
DE 3542148	A	19870604	DE 3542148	A	19851128	198723	
FR 2590910	A	19870605	FR 8517790	A	19851202	198729	
GB 2187466	A	19870909	GB 85299	A	19850523	198736	
DK 8700344	A	19870122				198744	
FI 8700270	A	19870122				198744	
HU 43334	T	19871028				198747	
SE 452770	B	19871214				198801	
CS 8504947	A	19880315				198817	
CH 665845	A	19880615				198828	
GB 2187466	B	19890913				198937	
IT 1188207	B	19880107				199045	N

Priority Applications (Number Kind Date): WO 85SU40 A (19850523); DE 3542148 A (19851128); FR 8517790 A (19851202); GB 85299 A (19850523); NL 8520247 A (19850523)

Cited Patents: SU 566458; SU 761537

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 8607077	A	R	17		
Designated States (National): DK FI GB HU NL SE					

Abstract:

WO 8607077 A

Anticorrosion material consists of (in wt.%) mineral oil 20-45, an oil-sol. corrosion inhibitor (I) 2-50, and polyethylene the balance. (I) is: a contact corrosion inhibitor consisting of a sulphonated or nitrated mineral oil or the neutralisation prod. of these with an alkali or Ca(OH)2; or the neutralisation prod. of

sulphated mineral oil with urea; or synthetic or natural fatty acid distn. vat residues or the condensation prod. of these with organic amines; or the condensation prod. of alkenyl-succinic anhydride and urea. Or (I) is a volatile corrosion inhibitor comprising the salt of (di)cyclo-hexylamine and an organic acid or a hetero-alkylated lower amine. Or (I) is a mixt. of contact and volatile corrosion inhibitors.

USE/ADVANTAGE - In hermetising structures such as gaskets, sealing rings, etc. and in anticorrosion coatings for metallic packagings etc. Material has effective, long-lasting anticorrosion properties. (17pp Dwg.No.0/0)

GB 2187466 B

An anticorrosive material comprising polyethylene plasticised with a mineral oil and containing as an oil-soluble corrosion inhibitor, (a) contact corrosion inhibitor selected from: a sulphonated or nitrated mineral oil, or a product of neutralisation or a sulphonated or a nitrated mineral oil with an alkali, or a product of neutralisation of a sulphonated mineral oil with urea, or bottoms from distillation of synthetic or naturally occurring fatty acids, or products of condensation of said bottoms with organic amines, or a product of condensation of an alkenylsuccinic anhydride and urea, or (b) a volatile corrosion inhibitor selected from: a salt of dicyclohexylamine and an organic acid, or tertiary amine having a nitrile group, or (c) a mixture of both contact (a) and volatile (b) corrosion inhibitors, the proportions of the anticorrosive material components being as follows: per cent by weight: mineral oil, 20-45, oil-soluble corrosion inhibitor 2-50, polyethylene the balance. ()

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4828745

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 590 910

(21) N° d'enregistrement national :

85 17790

(51) Int Cl⁴ : C 23 F 15/00; C 08 L 23/06 // B 65 D 81/26;
C 09 K 3/10.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 2 décembre 1985.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 23 du 5 juin 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT MEKHANIKI METALLOPOLU-
MERNYKH SISTEM AKADEMII NAUK BELORUSSKOI SSR
et SPETSIALNOE KONSTRUKTORSKO-TEKHNOLOGI-
CHESKOE BJURO ANALITICHESKOGO PRIBOROSTROE-
NIA. — SU.

(72) Inventeur(s) : Viktor Antonovich Goldade, Yakov Moi-
seevich Zolotovitsky, Alexandr Sergeevich Neverov, Leo-
nid Semenovich Pinchuk, Valentina Stepanovna, Alexandr
Alexandrovich Lvov et Viktor Pavlovich Parkalov.

La présente invention concerne le domaine de la création de moyens de protection de métaux contre la corrosion, qui cumulent une faible perméabilité propre aux polymères et une faculté d'inhiber la corrosion par voie chimique, et plus précisément elle vise les matériaux anticorrosifs. Ces matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication d'éléments d'étanchéité (joints d'étanchéité, bagues et rondelles d'étanchéité, etc.), de revêtements anticorrosifs facilement amovibles, ainsi que pour obtenir des films et des éléments d'emballage anticorrosifs, utilisés pour la mise en conservation et l'emballage de pièces métalliques.

Les films et revêtements en polymères de quelques millimètres d'épaisseur ne sont pas absolument imperméables à l'eau, à l'oxygène, aux électrolytes. Les performances protectrices peuvent être notablement améliorées en ajoutant des inhibiteurs de corrosion à la composition des matériaux polymères.

constitués d'un mélange de sels minéraux d' α -dicyclohexylamine, de nitrite de β -cyclohexylammonium, de nitrosodicyclohexylamine (brevet du Japon N° 49-21223, cl. 12A82, publié en 1974).

05 L'inconvénient des matériaux d'emballage connus réside dans leur pouvoir protecteur médiocre par suite de la volatilisation de l'inhibiteur au cours de la fabrication desdits matériaux ainsi qu'en raison d'une rétention irréversible d'une partie de l'inhibiteur incorporé, par le film polymère.

Les propriétés anticorrosives des matériaux polymères additionnés d'inhibiteurs sont déterminés par l'efficacité de l'apport de l'inhibiteur vers la surface du métal à protéger.

15 L'invention se propose de mettre au point un matériau anticorrosif à base de polyéthylène et d'un inhibiteur de corrosion, qui soit caractérisé par un

sur des amines organiques, ou un produit de condensation d'un anhydride alcénylesuccinique sur l'urée, ou

b) un inhibiteur de corrosion volatil :

05 un sel de cyclo ou dicyclohexylamine et d'acide organique ou une amine inférieure hétéroalcoyliée, ou
c) un mélange d'un inhibiteur de corrosion de contact et d'un inhibiteur volatil,

les proportions des constituants du matériau anticorrosif étant les suivantes, en % en masse :

10 huile minérale 20 à 45
inhibiteur de corrosion soluble
dans l'huile 2 à 50
polyéthylène le complément à 100.

15 Le matériau anticorrosif proposé de la composition indiquée présente un certain nombre d'avantages, dont le principal est la possibilité d'un dégagement régulable et régulier dans le temps de l'inhibiteur de corrosion sur la surface de l'objet à protéger ou dans

liquide" à l'état gélatineux. Un mélange desdits constituants, additionné d'un inhibiteur soluble dans l'huile et porté à 115 à 230°C (cet intervalle de températures est conditionné par les points de fusion et 05 la température du début de la destruction par oxydation à chaud du polyéthylène), se transforme en une solution homogène. Au cours du refroidissement ultérieur jusqu'à 90 à 150°C, il se produit une démixtion amorphe de la solution, qui, à cause de la viscosité 10 élevée de celle-ci, n'aboutit pas à une séparation complète des phases. Localisée dans des endroits microscopiques commensurables avec des formations oligomoléculaires de polyéthylène, la séparation des phases conduit à la formation d'une matrice polymère ayant un 15 système de pores remplis d'une substance liquide à faible masse moléculaire (une solution d'inhibiteur dans l'huile minérale). Cette séparation spontanée de la phase liquide, résultant du déroulement au sein du ma-

quant à leur solidité et à leur déformabilité. Toutefois, les caractéristiques physico-mécaniques du polyéthylène plastifié chargé d'inhibiteur de corrosion restent satisfaisantes et permettent son utilisation 05 sous forme de structures étanchéifiantes et comme matériau d'emballage, à condition que le taux de polyéthylène soit supérieur à 50 %.

La combinaison optimale des caractéristiques physico-mécaniques et anticorrosives du matériau proposé détermine les limites supérieure et inférieure 10 des concentrations des constituants.

Pour le plastifiant, la limite inférieure (20 % en masse) est déterminée par les conditions nécessaires au déroulement du processus de synérèse, et 15 la limite supérieure (45 % en masse), par la nécessité de conserver des caractéristiques physico-mécaniques satisfaisantes du matériau anticorrosif (c'est ainsi que pour le matériau d'emballage, la résistance à la rupture ne doit pas être inférieure à 10 kPa au min).

mélangeur à tambour. La composition qui en résulte est transformée en matériau anticorrosif par fusion de celle-ci, suivie d'une extrusion, ou d'un moulage par compression, ou de l'application d'un revêtement par immersion dans la matière fondu. Le moulage par compression fournit des éléments de construction étanchéifiants, et l'extrusion d'une composition en fusion, un film inhibiteur de corrosion.

Pour obtenir le matériau anticorrosif, on utilise 10 un polyéthylène à basse densité ($\rho = 900$ à 939 kg/m^3) ou à haute densité ($\rho = 949$ à 959 kg/m^3).

Comme plastifiant du polyéthylène, il est recommandé d'utiliser notamment les huiles minérales suivantes, désignées conventionnellement par les lettres a, b, 15 c :

a) une huile minérale sélectivement purifiée, sans additifs, obtenue à partir de pétroles peu sulfureux, paraffineux ou peu paraffineux, et présentant les caractéristiques suivantes :

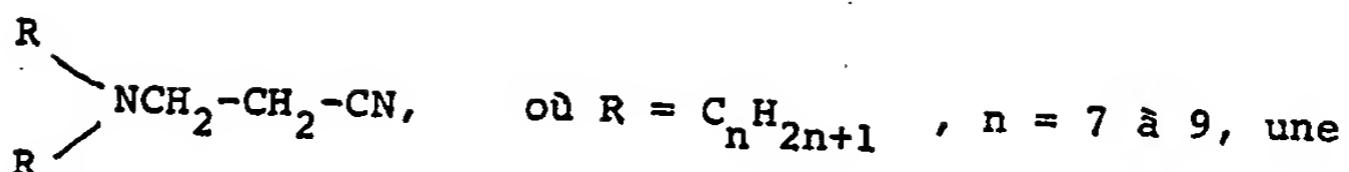
l'huile, d'une composition à base d'huiles minérales sulfurées ou nitrées, on notera comme étant les plus efficaces par exemple les inhibiteurs suivants, désignés, par convention, par les lettres A, B, C, D :

- 05 A - huile minérale nitrée d'épuration sélective, épaissie avec de la paraffine (10 % en masse) et ayant l'aspect d'un liquide huileux brun foncé d'une densité de $0,96 \text{ g/cm}^3$ à 20°C , d'une viscosité de $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C et de $30 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 100°C , ayant une teneur en cendres de 3,5 %, soluble dans les huiles minérales et les solvants organiques.
- 10 B - une solution de sulfonate de calcium et de pétrolatum oxydé dans l'huile, d'une viscosité de 32 à $40 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 100°C , ayant un indice d'acide de 0,04 mg de KOH/g, une teneur en cendres de 9 %, soluble dans les huiles minérales et les solvants organiques.
- 15 C - un sulfonate de sodium obtenu par neutralisation

~~de l'hydroxyde de sodium par l'acide sulfonique~~

température de figeage -12°C, soluble dans les alcools, les huiles minérales, l'essence de pétrole, l'acétone.

- 05 F - résidu de cuve provenant de la distillation des acides gras contenus dans les soap stocks (crasses de coton) de l'huile du coton noir et de la graisse d'os ; il est essentiellement constitué d'acides gras saturés et insaturés à haute masse moléculaire et contient une certaine quantité de corps gras non décomposés et de produits d'oxydation des corps gras et des acides
- 10 gras : les composés en C_{10} à C_{24} prédominent ; la densité du résidu de cuve est de 0,90 à 0,95 g/cm³ à 20°C, la viscosité, de 65 à $70 \cdot 10^{-6}$ m²/s à 50°C, l'indice d'acide est de 62 mg de KOH/g, la température d'inflammation dans un creuset fermé est de 260°C.
- 15 Le produit de condensation d'un anhydride alcénylsuccinique sur l'urée (désigné conventionnellement par la lettre G) est également un inhibiteur de corrosion de contact efficace. C'est un liquide brun clair



05 densité de $0,85 \text{ g/cm}^3$ à 20°C , une viscosité de $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 40°C , la température de figeage : -40°C , le point d'ébullition : 190°C sous une pression de $1,33 \text{ kPa}$, le point d'auto-inflammation : 260°C , soluble dans les huiles minérales, les alcools, les solvants organiques, l'eau ; la volatilité à 20°C est de $13,3 \text{ Pa}$.

10 Pour la fabrication d'un matériau anticorrosif utilisé pour la conservation et l'emballage de pièces métalliques, il est recommandé d'utiliser un mélange d'inhibiteurs de corrosion de contact et volatil.

15 Pour mieux comprendre l'invention, on consultera utilement les exemples suivants de compositions concrètes du matériau anticorrosif objet de l'invention et d'un matériau anticorrosif connu, conforme au brevet

2590910

10

TABLEAU 1

2590910

11

Suite de TABLEAU 1

Compositions du matériau anticorrosif, % en masse							
Selon le brevet du							
Japon N° 49-21223							
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	
05	NN						17
1	50	53	20	30	-	30	50
2	-	-	-	-	30	-	-
3	-	-	30	-	-	-	-
4	30	-	-	20	-	-	-
10	5	-	30	-	-	20	-
	6	-	-	20	-	-	-
	7	-	-	-	-	-	-
	8	-	-	-	-	-	-
15							

tion R_p d'un capteur à deux électrodes, mis en contact avec un échantillon du matériau essayé, en milieu d'un électrolyte. On a utilisé à cet effet des électrodes en acier au carbone, le taux de carbone étant de 0,09

05 à 0,15 % en masse. Les surfaces actives des électrodes ont été rectifiées jusqu'à une rugosité $R_a = 0,4$ à 0,5 microns, les surfaces inactives ont été isolées avec de la paraffine. On a utilisé comme électrolyte une solution normale de Na_2SO_4 . La vitesse de la corrosion

10 (i en $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) a été déterminée d'après la formule :

$$i = \frac{2K_m}{S \cdot R_p}$$

où

15 K_m est le coefficient massique de corrosion, qui est fonction de la nature et de la concentration de l'électrolyte, en ohm.g/h (pour une so-

TABLEAU 2

NN	Numéro de la composition	Effort de rupture à la traction, MPa	Allongement relatif à la rupture, %	Vitesse de la corrosion d'une électrode d'acier mis en contact avec un film en matière anticorrosive, 10^{-3} g/(m.h)
05				
10				
15	1 1	13,0	-	0,17
	2 2	14,2	-	0,28
	3 3	17,1	-	0,65
	4 4	12,3	400	0,15
	5 5	15,4	480	0,3

qu'aux valeurs caractéristiques des lubrifiants solides (compositions 11 à 14). L'allongement relatif à la rupture a été mesuré pour les compositions 4 à 7 à base de polyéthylène à basse densité, recommandées pour la fabrication d'un film inhibiteur. Cette caractéristique (400 à 550 %) répond aux exigences présentées aux matériaux de protection et d'emballage.

Il est recommandé d'utiliser les compositions 1 à 10, pour la fabrication de matériaux de construction étanchéifiants. Parmi elles, les compositions 4 à 7 peuvent également être utilisées pour la fabrication de films inhibiteurs, utilisés pour la protection et l'emballage de pièces métalliques.

Les compositions 11 à 14, qui présentent une haute teneur en inhibiteurs de corrosion volatils, sont recommandées pour la fabrication d'éléments anticorrosifs d'emballage.

le matériau anticorrosif objet de l'invention est recommandé pour le traitement stockage des pièces détachées de machines et appareils, ainsi que des outils, par gainage étanche ou emballage sous vide à chaud.

- 05 Un élément anticorrosif en matériau anticorrosif proposé, placé à l'intérieur d'un emballage étanche, assure la protection des pièces métalliques contre la corrosion, même si elles sont emballées dans un film non inhibiteur.
- 10 Le matériau anticorrosif proposé est donc caractérisé par un bon pouvoir protecteur de pièces métalliques contre la corrosion, grâce à une utilisation efficace des inhibiteurs de corrosion, ainsi que par une polyvalence et une multitude de services qu'il peut rendre grâce à une large gamme de ses caractéristiques physico-mécaniques.
- 15

REVENDICATION

- Matériau anticorrosif à base de polyéthylène, contenant un inhibiteur de corrosion, matériau caractérisé en ce que le polyéthylène est plastifié par une huile minérale et qu'il contient comme inhibiteur de corrosion un inhibiteur de corrosion soluble dans l'huile choisi parmi :
- 05 a) un inhibiteur de corrosion de contact : une huile minérale sulfurée ou nitrée, ou un
- 10 produit de neutralisation par un alcali ou l'hydroxyde de calcium d'une huile minérale sulfurée ou nitrée, ou un produit de neutralisation par l'urée d'une huile minérale sulfurée, ou des résidus de cuve provenant de la distillation d'acides gras synthétiques ou naturels,
- 15 ou des produits de condensation desdits résidus de cuve sur des amines organiques, ou un produit de condensation d'un anhydride alcénylsuccinique sur l'urée, ou
- b) un inhibiteur de corrosion volatil :